

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001066773
PUBLICATION DATE : 16-03-01

APPLICATION DATE : 27-08-99
APPLICATION NUMBER : 11240889

APPLICANT : MITSUBISHI CHEMICALS CORP;

INVENTOR : TSUJI SHIGEO;

INT.CL. : G03F 7/029 C08F 2/50 G03F 7/00 G03F 7/027 G03F 7/033 G03F 7/038

TITLE : PHOTSENSITIVE COMPOSITION AND PHOTSENSITIVE LITHOGRAPHIC
PRINTING PLATE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive composition for a lithographic printing plate which is high in sensitivity and superior in resistances to chemicals and printing.

SOLUTION: This photosensitive composition comprises a monomer, having an ethylenically unsaturated bond and an acidic vinyl copolymer soluble or swellable in an aqueous solution of alkali and having unsaturated groups on its side chains and a photopolymerization initiator containing a titanocene compound and a halomethyloxadiazole compound.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-66773

(P2001-66773A)

(43) 公開日 平成13年3月16日 (2001.3.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-コ-ト* (参考)
G 0 3 F 7/029		G 0 3 F 7/029	2 H 0 2 5
C 0 8 F 2/50		C 0 8 F 2/50	2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 4 J 0 1 1
7/027	5 0 2	7/027	5 0 2
7/033		7/033	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-240889

(22) 出願日 平成11年8月27日 (1999.8.27)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 辻 成夫

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性組成物及び感光性平版印刷版

(57) 【要約】

【課題】 高感度で、しかも耐薬品性、耐刷力に優れた感光性平版印刷版を提供する。

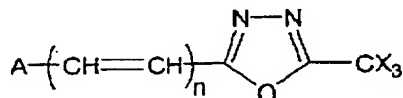
【解決手段】 エチレン性不飽和結合含有単量体、アルカリ水可溶または膨潤性酸性ビニル共重合体及び光重合開始剤を含有する感光性組成物において、光重合開始剤がチタノセン化合物およびハロメチルオキサジアゾール化合物を含有する事の特徴とする感光性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン性不飽和結合含有単量体、アルカリ水可溶または膨潤性酸性ビニル共重合体及び光重合開始剤を含有する感光性組成物において、光重合開始剤がチタノセン化合物およびハロメチルオキサジアゾール化合物を含有する事を特徴とする感光性組成物。

【請求項2】 ハロメチルオキサジアゾール化合物が下記一般式（I）で示される化合物である請求項1記載の感光性組成物。

【化1】



(I)

（式中Xは塩素原子または臭素原子を示し、Aは置換されていてもよいアリール基または複素環基を示し、nは0、1又は2の整数を表す。）

【請求項3】 アルカリ水可溶または膨潤性酸性ビニル共重合体が、側鎖に不飽和基を有する事を特徴とする請求項1又は2記載の感光性組成物。

【請求項4】 さらにジアゾ樹脂を含有する事を特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の感光性組成物。

【請求項5】 ジアゾ樹脂が、カルボキシル基および水酸基のうち少なくとも一方を有する芳香族化合物と芳香族ジアゾニウム化合物とを構成単位として含む共縮合化合物であることを特徴とする請求項4記載の感光性組成物。

【請求項6】 支持体上に、請求項1～5のいずれかに記載の感光性組成物からなる層を有する感光性平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性組成物及び感光性平版印刷版に関する。特に感度に優れた光重合系の感光性組成物及び耐薬品性、耐刷性に優れた感光性平版印刷版に存する。

【0002】

【従来の技術】ネガ型感光性平版印刷版は、一般に、アルミニウム板等の支持体上に感光性組成物を塗布し、陰画像を通して紫外線等の活性光線を照射し、光が照射された部分を重合あるいは架橋させ現像液に不溶化させ、非照射部を現像液に溶出させ、それぞれの部分を、水を反発してインクを受容する画像部、および水を受容してインクを反発する非画像部とする事により得られる。従来、このような目的に使用される感光性組成物としては光重合性組成物がよく知られており一部で実用に供されているが、いずれの感光性組成物も平版印刷版の感光層として用いると、版の磨耗のため途中で版の交換が必要と

なったり、版面の汚れを拭き取る際使用する薬剤により画像部が劣化する等の問題が生ずる。これら問題点を改善するために、特公平3-63740号公報、特公平6-105353号公報にはアリール基やビニル基などの架橋性基を有するバインダーの使用が開示されている。これらバインダーは上記問題点を解決し、かつ高感度化を達成することができ、実用的に使用されるようになったが、なお更なる高感度化が望まれている。また特開昭63-261352号にはオキサジアゾール化合物を用いた感光性組成物が、特開平5-132507にはチタノセン化合物を用いた感光性組成物がそれぞれ開示されているが、これらについても十分な感度を有する物ではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は従来以上に高感度で、しかも耐刷力、耐薬品性に優れた感光性組成物を提供する事にある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、光重合開始剤として特定の化合物を組み合わせる事により、感度、耐刷力、耐薬品性の全てにおいて優れた感光性組成物が得られる事を見だし、本発明に至った。即ち、本発明の要旨は、エチレン性不飽和結合含有単量体、アルカリ水可溶または膨潤性酸性ビニル共重合体及び光重合開始剤を含有する感光性組成物において、光重合開始剤がチタノセン化合物およびハロメチルオキサジアゾール化合物を含有する事を特徴とする感光性組成物に存する。他の要旨は、支持体上に、上記感光性組成物からなる層を有する感光性平版印刷版に存する。

【0005】

【発明の実施の形態】以下本発明について詳細に説明する。本発明の感光性組成物において第一の必須成分として含まれる付加重合可能なエチレン性不飽和結合含有単量体（以下「エチレン性単量体」と略す）とは、感光性組成物が活性光線の照射を受けた場合、第三の必須成分である光重合開始剤の作用により付加重合し、硬化するようなエチレン性不飽和結合を有する単量体である。なお、本発明における単量体の意味するところは、いわゆる高分子体に相対する概念であって、従って、狭義の単量体以外にも二量体、三量体、オリゴマーをも包含するものである。

【0006】本発明で使用されるエチレン性単量体の例としては、例えば脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル；芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル；脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸及び多価カルボン酸とのエステル化反応により得られるエステルなどが挙げられる。

【0007】前記脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルは限定されないが、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ヘキサエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、グリセロールアクリレート等の脂肪族ポリヒドロキシ化合物のアクリル酸エステル、これら例示化合物のアクリレートに代えたメタクリル酸エステル、同様にイソフネートに代えたイタコン酸エステル、クロネートに代えたクロトン酸エステルもしくはマレエートに代えたマレイン酸エステル等が挙げられる。

【0008】芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、ハイドロキノンジアクリレート、ハイドロキノンジメタクリレート、レゾルシンジアクリレート、レゾルシンジメタクリレート、ヒロガロールトリアクリレート等の芳香族ポリヒドロキシ化合物のアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル等が挙げられる。

【0009】不飽和カルボン酸及び多価カルボン酸ならびに多価ヒドロキシ化合物のエステル化反応により得られるエステルとしては必ずしも単一物ではないが代表的な具体例を挙げれば、アクリル酸、フタル酸、及びエチレングリコールの縮合物、アクリル酸、マレイン酸、及びジエチレングリコールの縮合物、メタクリル酸、テレフタル酸及びペンタエリスリトールの縮合物、アクリル酸、アジピン酸、ブタンジオール及びグリセリンの縮合物等がある。

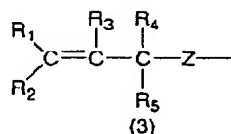
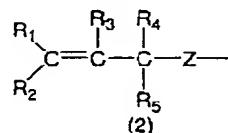
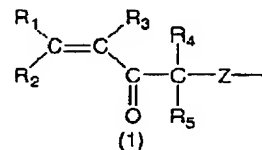
【0010】その他、本発明に用いられるエチレン性単量体の例としては、ポリイソシアネート化合物と水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルまたはポリイソシアネート化合物とポリオールおよび水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルを反応させて得られる様なウレタン(メタ)アクリレート類；多価エポキシ化合物とヒドロキシ(メタ)アクリレート又は(メタ)アクリル酸との付加反応物のようなエポキシアクリレート類；エチレンビスアクリルアミド等のアクリルアミド類；フタル酸ジアリル等のアリルエステル類；ジビニルフタレート等のビニル基含有化合物等が有用である。本発明の付加重合可能なエチレン性不飽和結合含有単量体は、感光性組成物の固形分中に通常5～70重量%、より好ましくは10～60重量%含有するのが好ましい。

【0011】次に、本発明の第2の必須成分であるアルカリ水可溶または膨潤性酸性ビニル共重合体(以下、ビニル共重合体と略す)について説明する。かかるビニル共重合体の具体例としては、例えば、(メタ)アクリル

酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、マレイン酸、(メタ)アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、マレイミド等のビニル基を有する化合物の共重合体、その他、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエーテル、ポリエチレンテレフタレート、アセチルセルロース、またはポリビニルブチラール等が挙げられる。中でも(メタ)アクリル酸エステルの少なくとも一種と(メタ)アクリル酸を共重合成分として含有する共重合体が好ましい。上記ビニル共重合体の好ましい酸価の値は10～250であり、好ましい重量平均分子量(以下Mwと略す)は5千から50万である。これらのビニル共重合体の中でも、側鎖に不飽和結合を有する事が望ましく、特に下記一般式(1)～(3)で示される少なくとも1種の不飽和結合を有する事が好ましい。その合成には、大別して次の2つの方法がある。

【0012】

【化2】



【0013】(式中R₁～R₅は独立に水素、ハロゲン、カルボキシル、スルホ、ニトロ、シアノ、アミド、アミノおよび、それぞれ置換基を有していてもよいアルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルアミノ、アリールアミノ、アルキルスルホニル、アリールスルホニルから選ばれた基であり、Zは酸素、硫黄、NH、またはNR(Rはアルキル基)であらわされる基である。)

【0014】(合成法1)分子内にカルボキシル基を有する高分子結合材の不活性有機溶剤溶液(例えばアルコール系、エステル系、芳香族炭化水素系、脂肪族炭化水素系等が挙げられる。)とエポキシ基含有不飽和化合物とを約80～120℃、約1～50時間の反応条件で反応させることにより合成する方法。エポキシ基含有不飽和化合物と反応させるカルボキシル基の割合は、全カルボキシル基に対して通常5～90mol%を反応させるのが好ましく、より好ましくは20～80mol%、更に好ましくは30～70mol%である。上記範囲であると

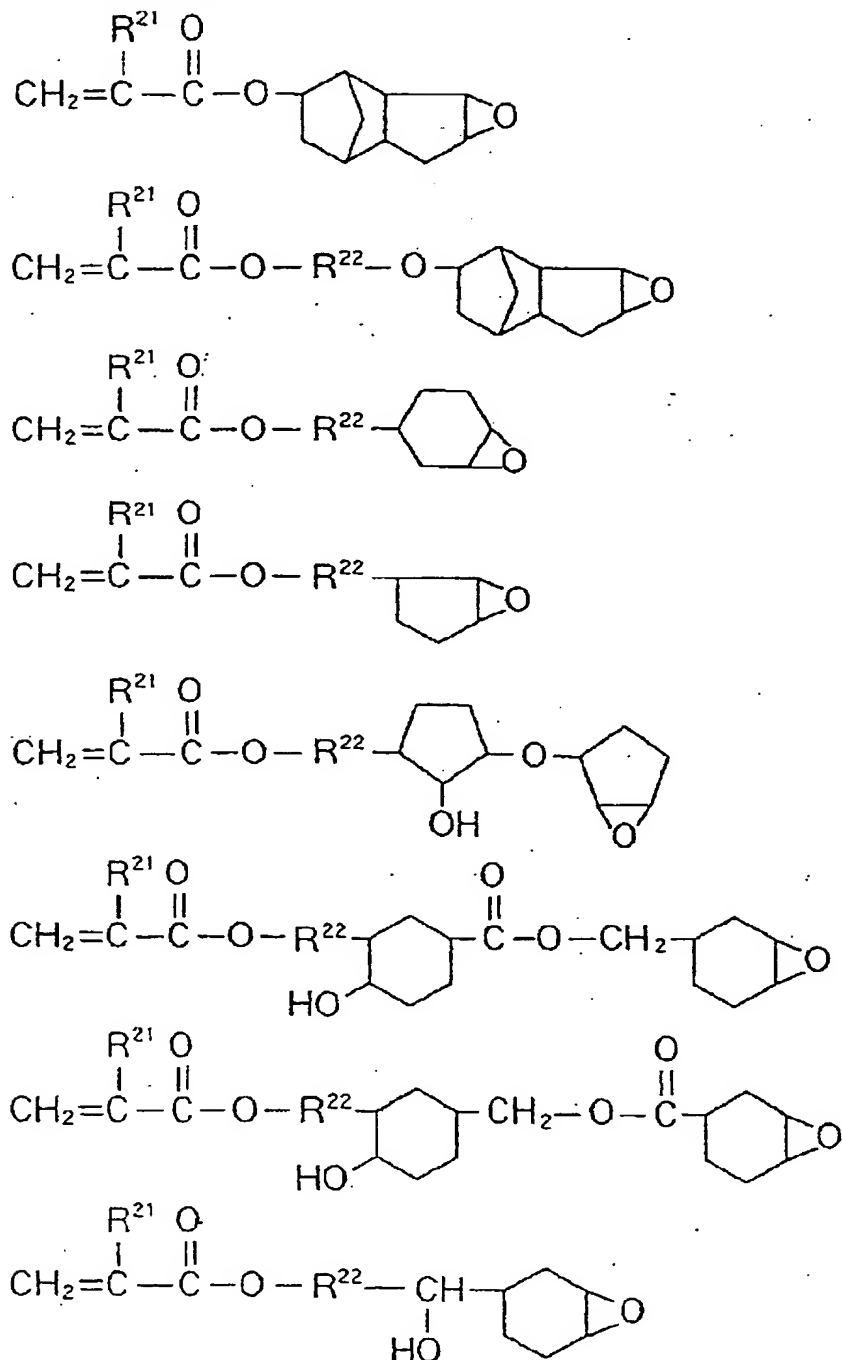
現像性が良好であると共に接着性が良好である。側鎖に不飽和基を有するエチレン性高分子結合材の製造に用いるエポキシ基含有不飽和化合物は、一分子中に少なくとも一つの付加重合可能な不飽和結合と、エポキシ基とを有する化合物である。

【0015】エポキシ基含有不飽和化合物としては、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、 α -エチルグリシジルアクリレート、クロトニルグリシジルエーテル、グリシジルクロトネート、グリシ

ジリソクロトネート、イタコン酸モノアルキルエステルモノグリシジルエステル、フマル酸モノアルキルエステルモノグリシジルエステル、マレイン酸モノアルキルエステルモノグリシジルエステル等の脂肪族エポキシ基含有不飽和化合物および下記構造で示される脂環式エポキシ基含有不飽和化合物が挙げられる。

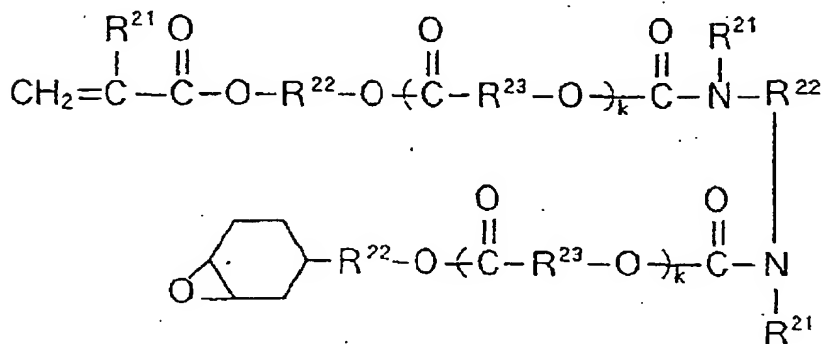
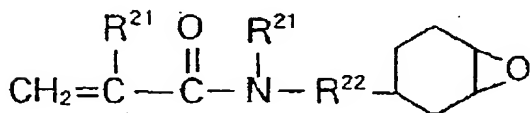
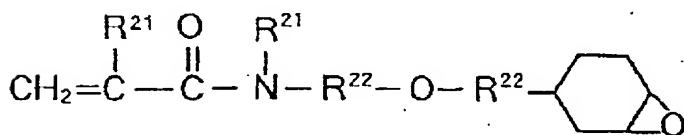
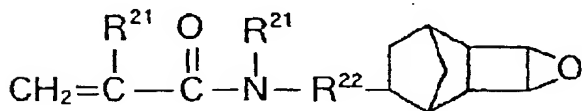
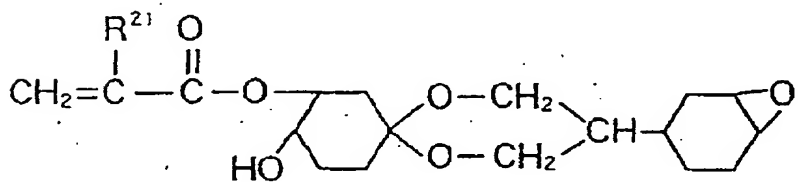
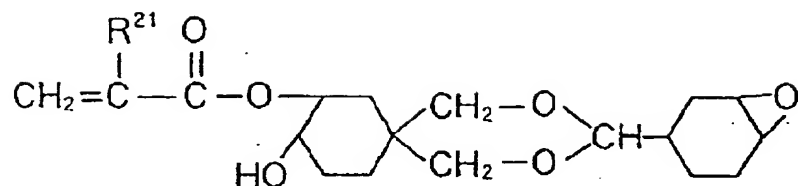
【0016】

【化3】



【0017】

【化4】



【0018】(各一般式中、 R^{21} は水素原子又はメチル基を示す。 R^{22} は炭素数1～6の2価の脂肪族飽和炭化水素基を示す。 R^{23} は炭素数1～10の2価の炭化水素基を示す。1は0～10の整数を示す。)上記エポキシ基含有不飽和化合物の好ましい化合物の具体例としては、グリシジルメタアクリレート、アリルグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート等が挙げられる。これらの中で特に好ましい化合物は、アリルグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートである。

【0019】(合成法2)前記一般式(2)および(3)で示されるような、反応性の低い不飽和結合を1

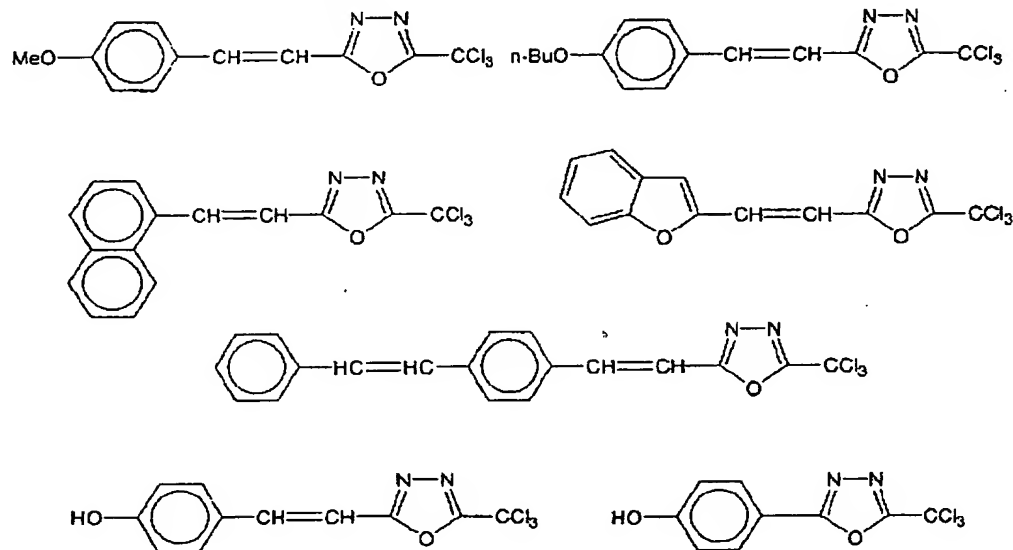
種類以上とこれらより反応性に富む不飽和結合1種類の合計2種以上の不飽和結合を有する化合物と不飽和カルボン酸とを共重合させて合成する方法。一般式(2)で示される不飽和基を有する化合物の具体例としては、アリル(メタ)アクリレート、3-アリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジアリル(メタ)アクリルアミド、シンナミル(メタ)アクリレート、クロトニル(メタ)アクリレート、メタリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0020】一般式(3)で示される不飽和基を有する化合物の具体例としては、ビニル(メタ)アクリレート、ビニルクロトネート、1-プロペニル(メタ)アク

リレート、1-クロロビニル(メタ)アクリレート、2-フェニルビニル(メタ)アクリレート、ビニル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。これら(2)、(3)の構造を有する化合物の中で好ましい化合物としては、アシルメタアクリレート、ビニルメタアクリレート、が挙げられる。

【0021】これらのモノマーを不飽和カルボン酸、好ましくはアクリル酸またはメタクリル酸と共重合させることにより該不飽和基を有する共重合体を得る。共重合するモノマーは不飽和カルボン酸に加えて他のモノマーが共重合されてもよく、例にはアクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル、アクリロニトリル、スチレン等が挙げられる。共重合させる化合物(1)の構造を有する化合物のポリマー全体中成分に占める割合は、10～90mol%さらに好ましくは、50～80mol%である。この範囲より少ないと画像再現性に劣り、多くなると現像性が悪くなる恐れがある。

【0022】本発明のビニル共重合体は、感光性組成物の固形分中に通常30～95重量%、好ましくは40～95重量%含有される。次に本発明の感光性組成物の第三の必須成分である光重合開始剤について説明する。本発明は光重合開始剤として、ハロメチルオキサジアゾール化合物と共にチタノセン化合物を併用する事の特徴とする。ハロメチルオキサジアゾール化合物としては、

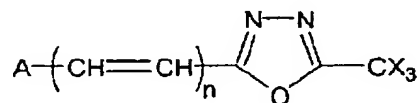


【0026】チタノセン化合物としては、チタノセン構造を有する種々のものを用いることができるが、例えば特開昭59-152396号、特開昭61-151197号各公報に記載されている各種チタノセン類から適宜選んで用いることができる。更に具体的には、ジシクロペンタジエニル-Ti-ジクロライド、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェ

ニル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロ-3-(ピル-1-イル)-フェ

【0023】

【化5】



(I)

【0024】(式中Xは塩素原子または臭素原子を示し、Aは置換されていてもよいアリール基または複素環基を示し、nは0,1又は2の整数を表す。)

アリール基としては、フェニル基、ナフチル基が複素環基としては、酸素又は窒素原子を有する5～7員環を示し、かかる複素環は縮合環を形成していてもよい。置換基としては、水酸基、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₆アルコキシ基、置換されていてもよいビニル基が挙げられる。上記オキサジアゾール系化合物のうち好ましい化合物の具体例を以下に示す。

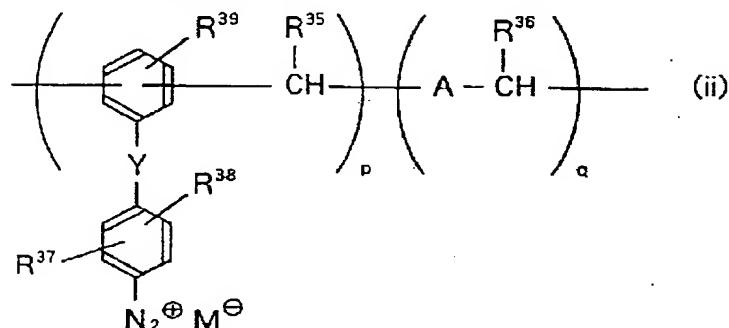
【0025】

【化6】

ニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロ-3-(ピル-1-イル)-フェ

ニール等のジシクロペンタジエニル基を有するチタノセン化合物を挙げることができる。

【0027】本発明では、上記開始剤2種の併用で感度、耐薬品性、耐刷性が改善される。上記ハロメチルオキサジアゾールとチタノセン化合物の配合割合（重量比）は、通常10：1～1：10好ましくは5：1～1：5である。光重合開始剤として前述の化合物に加えて、光重合体の重合を開始させるための他の開始剤を用いることもできる。例えばベンゾイン、ベンゾインアセタール、ベンゾフェノン、アントラキノ系化合物、トリアジン系化合物、トリアジン系化合物、ビイミジン系化合物、イソキサントン系化合物、芳香族第5族化合物等も好適に用いることができる。これらと本発明の開始剤の併用例については、「UV硬化技術の応用と市場」加藤清視編、化学技術社、1997年7月、73ページ、「UV硬化技術の応用と市場」田畑米穂監修、ラポート研究出版、1997年、64ページから82ページ、特開1997-10071、特開昭62-61041、特開昭60-55725、特開平2-287547に記載されているものを挙げられる。また特開平4-362613、特開1996-26441に記載されている活性光線の照射により酸を発生し得る化合物も光重合開始剤として用いることができる。また、本発明に用いることができる光重合開始剤は、上記具体例に限定されるものでない。本発明における光重合開始剤は、感光性組成物の固形分中に、通常0.1～30重量%、より好ましくは0.5～10重量%含有する。本発明において



【0032】(ii)式中、R³⁵、R³⁶はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、又はフェニル基を表し、R³⁷、R³⁸、R³⁹は、それぞれ独立して水素原子、アルコキシ基、又はアルキル基を表し、Mは対アニオンを表し、Yは-O-、-S-又は-NH-を表し、Aは芳香族性基を表す。pとqの比率は好ましくは10：1～1：10、より好ましくは5：1～1：5である。）

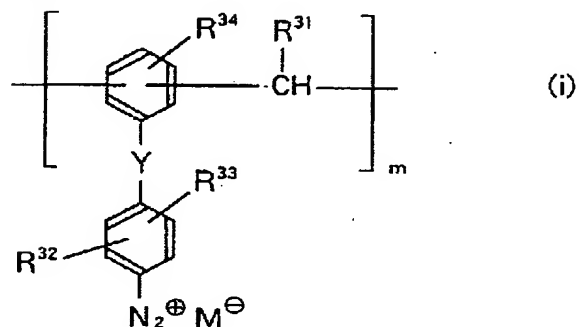
【0033】上記一般式(ii)において、Aで表される芳香族性基を与えるために用いることができる芳香族化合物の具体例としては、m-クロロ安息香酸、ジフェニル酢酸、フェノキシ酢酸、p-メトキシフェニル酢酸、p-メトキシ安息香酸、2,4-ジメトキシ安息香酸、

は、形成される感光層の支持体に対する接着性を付与する目的で、感光性組成物に更にジアゾ樹脂を添加することができる。

【0028】本発明において使用できるジアゾ樹脂は、感光性組成物に含有されるジアゾ樹脂として公知のいずれでもよいが、中でも下記一般式(i)又は(ii)で表される構造を有する感光性化合物を用いるのが好ましく特に(ii)で表される化合物が好ましい。

【0029】

【化7】



【0030】(i)式中、R³¹は、水素原子、アルキル基、又はフェニル基を表し、R³²、R³³及びR³⁴は、それぞれ独立して水素原子、アルコキシ基又はアルキル基を表し、Mは対アニオンを表し、Yは-O-、-S-又は-NH-を表す。）

【0031】

【化8】

2,4-ジメチル安息香酸、p-フェノキシ安息香酸、4-アニリノ安息香酸、4-(m-メトキシアニリノ)安息香酸、4-(p-メチルベンゾイル)安息香酸、4-(p-メチルアニリノ)安息香酸、フェノール、(o, m, p)-クレゾール、キシレノール、レゾルシン、2-メチルレゾルシン、(o, m, p)-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、カテコール、フロログルシン、p-ヒドロキシエチルフェノール、ナフトール、ピロガロール、ヒドロキノ、p-ヒドロキシベンジルアルコール、4-クロロレゾルシン、ビフェニル-4,4'-ジオール、1,2,4-ベンゼントリオール、ビスフェノールA、2,4-ジヒドロキシベンゾ

フェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、p-ヒドロキシアセトフェノン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルアミン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、クミルフェノール、(o, m, p)-クロロフェノール、(o, m, p)-ブromoフェノール、サリチル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、2-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、6-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、2, 6-ジヒドロキシ安息香酸、4-クロロ-2, 6-ジヒドロキシ安息香酸、4-メトキシ-2, 6-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、フロログルシンカルボン酸、p-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリルアミド、桂皮酸、桂皮酸エチル、p-ヒドロキシ桂皮酸、スチレン、(o, p)-ヒドロキシスチレン、スチルベン、4-ヒドロキシスチルベン、4-カルボキシスチルベン、4, 4'-ジカルボキシスチルベン、ジフェニルエーテル、ジフェニルアミン、ジフェニルチオエーテル、4-メトキシジフェニルエーテル、4-メトキシジフェニルアミン、4-メトキシジフェニルチオエーテル等を挙げることができる。

【0034】このうち特に好ましいものは、p-ヒドロキシ安息香酸、p-メトキシ安息香酸、p-ヒドロキシ桂皮酸、p-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリルアミド、ジフェニルエーテル、4-メトキシジフェニルエーテル、ジフェニルアミンである。

【0035】上記一般式(i)及び(ii)で表されるジアゾ樹脂の構成単位とする芳香族ジアゾニウム化合物には、例えば特公昭49-48001号公報に挙げられるようなジアゾニウム塩を用いることができるが、特に、ジフェニルアミン-4-ジアゾニウム塩類が好ましい。ジフェニルアミン-4-ジアゾニウム塩類は、ジフェニルアミン類から誘導されるが、このような4-アミノジフェニルアミン類としては、4-アミノジフェニルアミン、4-アミノ-3-メトキシジフェニルアミン、4-アミノ-2-メトキシジフェニルアミン、4'-アミノ-2-メトキシジフェニルアミン、4'-アミノ-4-メトキシジフェニルアミン、4-アミノ-3-メチルジフェニルアミン、4-アミノ-3-エトキシジフェニルアミン、4-アミノ-3(β-ヒドロキシエトキシ)ジフェニルアミン、4-アミノジフェニルアミン-2-スルホン酸、4-アミノジフェニルアミン-2-カルボン酸、4-アミノジフェニルアミン-2'-カルボン酸等を挙げることができる。

【0036】上記ジアゾ樹脂は、公知の方法、例えば、フォトグラフィック・サイエンス・エンジニアリング(Photo. Sci. Eng.)第17巻、第33頁(1973)、米国特許第2, 063, 631号明細書に記載の方法に従い、硫酸やリン酸或いは塩酸中で芳香族ジアゾニウム塩、Aで表される芳香族基を与える芳香族化合物及び活性カルボニル化合物、例えばパラホルム

アルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド或いはアセトン、アセトフェノンとを重合させることによって得られる。

【0037】また、前記一般式(ii)においてAで表される芳香族性基を与える芳香族化合物と芳香族ジアゾ化合物及び活性カルボニル化合物等はその相互の組み合わせは自由であり、更に各々2種以上を混ぜて縮合することも可能である。

【0038】Aで表される芳香族性基を与える芳香族化合物と芳香族ジアゾニウム化合物の仕込みモル比は、好ましくは1:0.1~0.1:1、より好ましくは1:0.5~0.2:1、更に好ましくは1:1~0.2:1である。またこの場合、Aで表される芳香族性基を与える芳香族化合物及び芳香族ジアゾニウム化合物の合計とアルデヒド類又はケトン類とをモル比で通常、好ましくは1:0.6~1:1.5、より好ましくは1:0.7~1:1.2で仕込み、低温で短時間、例えば3時間程度反応させることにより、ジアゾ樹脂が得られる。

【0039】上記ジアゾ樹脂の対アニオンは、該ジアゾ樹脂と安定に塩を形成し、且つ該樹脂を有機溶媒に可溶となすアニオンを含む。このようなアニオンを形成するものとしては、デカン酸及び安息香酸等の有機カルボン酸、フェニルリン酸等の有機リン酸及びスルホン酸を含み、典型的な例としては、メタンスルホン酸、クロロエタンスルホン酸、ドデカンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、メシチレンスルホン酸、及びアントラキノンスルホン酸、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、ヒドロキシスルホン酸、4-アセチルベンゼンスルホン酸、ジメチル-5-スルホイソフタレート等の脂肪酸並びに芳香族スルホン酸、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、1, 2, 3-トリヒドロキシベンゾフェノン等の水酸基含有芳香族化合物、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸等のハロゲン化ルイス酸、過塩素酸、過ヨウ素酸等の過ハロゲン酸等を挙げることができる。但し、これらに限られるものではない。これらの中で特に好ましいものは、ヘキサフルオロリン酸、メシチレンスルホン酸である。

【0040】本発明において、用いるジアゾ樹脂の分子量には特に限定はなく、例えば、上記の共縮合ジアゾ樹脂は、各単量体のモル比及び縮合条件を種々変えることにより、その分子量は任意の値として得ることができる。本発明においては、一般に、好ましくは分子量が約400~10000のものが有効使用でき、より好ましくは約800~5000のものが適当である。

【0041】これらジアゾ樹脂を含有する場合の感光性組成物に対する含有量は、感光性組成物の固形分中の割合で0.5~30重量%、特に1~15重量%とするのが好ましい。本発明の感光性組成物には、感光層の着色を目的として染料若しくは顔料等の着色剤や、焼き出し

剤としてpH指示薬等を添加することができる。

【0042】これら着色剤のうち好ましいものとして、酸と塩を形成して色調が変化する色素が挙げられる。これら色素としては、例えば、ビクトリアピュアブルーBOH（保土谷化学社製）、オイルブルー603（オリエント化学工業社製）、バテントピュアブルー（住友三國化学社製）、クリスタルバイオレット、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルバイオレット、メチルグリーン、エリスロシンB、ペイシックフクシン、マラカイトグリーン、オイルレッド、m-クレゾールパープル、ローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、シアノー-p-ジエチルアミノフェニルアセトアニリド等に代表されるトリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、オキサジン系、キサンテン系、イミノナフトキノン系、アゾメチン系又はアントラキノン系の色素が有色から無色或いは異なる有色の色調へ変化する変色剤の例として挙げられる。

【0043】一方、無色から有色に変化する変色剤としては、ロイコ色素及び、例えばトリフェニルアミン、ジフェニルアミン、o-クロロアニリン、1, 2, 3-トリフェニルグアニジン、ナフチルアミン、ジアミノジフェニルメタン、p, p'-ビス-ジメチルアミノジフェニルアミン、1, 2-ジアニリノエチレン、p, p', p''-トリス-ジメチルアミノトリフェニルメタン、p, p'-ビス-ジメチルアミノジフェニルメチルイミン、p, p', p''-トリアミノ-o-メチルトリフェニルメタン、p, p'-ビス-ジメチルアミノジフェニル-4-アニリノナフチルメタン、p, p', p''-トリアミノトリフェニルメタンに代表される第一級又は第二級アリールアミン色素が挙げられる。

【0044】特に好ましくはトリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系色素が有効に用いられ、更に好ましくはトリフェニルメタン系色素であり、特にビクトリアピュアブルーBOHである。上記色素は、感光性組成物の全固形分中に通常0.5〜10重量%、好ましくは約1〜5重量%含有される。本発明の感光性組成物には、更に種々の添加物を加えることができる。

【0045】例えば、塗布性を改良するためのアルキルエーテル類（例えばエチルセルロース、メチルセルロース）、フッ素系界面活性剤類や、ノニオン系界面活性剤（例えば、ブルロニックレー64（旭電化（株）製））、塗膜の柔軟性、耐摩耗性を付与するための可塑剤（例えばブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー）、画像部の感脂性を向上させるための感脂化剤（例えば、特開昭5

5-527号公報記載のスチレン-無水マレイン酸共重合体のアルコールによるハーフエステル化物等）、安定剤（例えば、リン酸、亜リン酸、有機酸（クエン酸、シュウ酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、4-メトキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、酒石酸等））、現像促進剤（例えば高級アルコール、酸無水化物等）等が挙げられる。これらの添加剤の添加量はその使用対象目的によって異なるが、一般に感光性組成物の全固形分に対して0.01〜30重量%とされる。このような感光性組成物は、通常、適当な溶媒に溶解して使用される。感光性平版印刷版の製造に適用する場合には適当な支持体上にこの感光性組成物を塗設する。

【0046】上述の感光性組成物を支持体上に設けるには、前記エチレン性単量体、ビニル共重合体、光重合開始剤、及び必要に応じて更に、ジアゾ樹脂種々の添加剤等の所定量を適当な溶媒（メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、4-ヒドロキシ-2-ブタノン、メチルジグリコール、水又はこれらの混合物等）中に溶解させて感光性組成物の塗布液を調製し、これを支持体上に塗布、乾燥すれば良い。塗布する際の感光性組成物の濃度は1〜50重量%の範囲とすることが望ましい。この場合、感光性組成物の塗布量は、おおむね0.2〜10g/m²程度である。

【0047】感光性平版印刷版に使用される支持体としては、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）ラミネート紙、アルミニウム（アルミニウム合金も含む）、亜鉛、銅等のような金属の板、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートポリビニルアセタール等のようなプラスチックのフィルム、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙若しくはプラスチックフィルム、アルミニウム若しくはクロムメッキが施された銅板等が挙げられ、これらのうち特に、アルミニウム支持体及びアルミニウム被覆された複合支持体が好ましい。また、アルミニウム支持体の表面は、保水性を高め、感光層との密着性を向上させる目的で粗面化処理されていることが望ましい。

【0048】粗面化方法としては、一般に公知のブラシ研磨法、ボール研磨法、電解エッチング、化学的エッチング、液体ホーニング、サンドブラスト等の方法及びこれらの組合せが挙げられ、好ましくはブラシ研磨法、電解エッチング、化学的エッチング及び液体ホーニングが挙げられ、これらのうちで、特に電解エッチングの使用を含む粗面化方法が好ましい。また、電解エッチングの

際に用いられる電解浴としては、酸、アルカリ又はそれらの塩を含む水溶液或いは有機溶剤を含む水性溶液が用いられ、これらのうちで特に塩酸、硝酸又はそれらの塩を含む電解液が好ましい。更に、粗面化処理の施されたアルミニウム板は、必要に応じて酸又はアルカリの水溶液にてデスマット処理される。こうして得られたアルミニウム板は、陽極酸化処理されることが望ましく、特に好ましい。酸又はリン酸を含む浴で処理する方法が好ましい。必要に応じて、ケイ酸アルカリや他の水溶性高分子化合物や弗化ジクロロメタン等の有機溶剤への浸漬等による表面処理を行うことも可能である。

【0050】本発明の感光性組成物としては、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリアミン、アラビアガム、ペクチン、カゼイン、ヒドロキシエチルセルロース、アルギン酸及びそのアルカリ金属塩、ポリアクリル酸、ポリアクリルアルコール等が挙げられる。

【0050】支持体上に設けられた感光性組成物の層の上には、空気中の酸素による重合作用を防止するために、例えばポリヒドロキシアルコール、酸性セルロース類等のような酸素遮断性に優れたポリマーよりなる保護層を設けても良い。

【0051】支持体上に形成された感光層の露光、現像は常法に従って行うことができる。即ち、線画像、網点画像等を有する透明原画を通して露光し、次いで、水性現像液で現像することにより、原画に対してネガのレリーフ像が得られる。露光に好適な活性光の光源としては、カーボンアーク灯、水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、ストロボ等が挙げられる。

【0052】本発明の感光性組成物の現像液は特に限定されないが、好ましいものとしてはベンジルアルコール、2-フェノキシエタノール、2-ブトキシエタノールのような有機溶剤を少量含むアルカリ水溶液であり、例えば米国特許第3,475,171号および同3,615,480号に記載されているものを挙げることができる。さらに特開平11-30858号公報に記載されている現像液も本発明の感光性組成物の現像液として優れている。

【0053】

【実施例】以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0054】結合剤-1の合成

羽付き攪拌棒、環流冷却、窒素管を備えた3L 4つ口フラスコにビニルメタクリレート 45g 2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロピルメタクリレート60g ア

クリロニトリル 8.0g メタアクリル酸 13g および反応溶剤としてエタノール 1.6L を入れ、80℃ のオイルバスで加熱攪拌した。この溶液にアゾビスイソブチロニトリル 1.6gを400mlのエタノールに溶解して加えた。3時間加熱攪拌した後窒素管をはずし、p-メトキシフェノール 0.04gプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGM-ACと略す) 400mlを加え、バス温を100℃に上昇させ、1時間加熱攪拌を続けた。最後にエタノールを留去し、側鎖に不飽和基を有するビニル共重合体(「結合材-1」と略す。)23重量%溶液を得た(MW 23万)。得られた結合材-1の溶液はPGM-ACで希釈し、20重量%溶液として使用した。

【0055】ジアゾ樹脂1の合成

p-ヒドロキシ安息香酸3.5g (0.025モル)、およびp-ジアゾジフェニルアミン硫酸塩21.75g (0.075モル)を氷冷下90gの濃硫酸に溶解した。この反応後に2.7gのパラホルムアルデヒド (0.09モル)をゆっくりと添加した。この際、反応温度が10℃を越えないようにした。その後、2時間氷冷下攪拌を続けた。この反応混合物を氷冷下、1Lのメタノールに注入し、生じた沈澱を濾過した。エタノールで洗浄後、この沈澱物を200mlの純粋に溶解し、この液に、10.5gの塩化亜鉛を溶解した冷濃厚水溶液を加えた。生じた沈澱を濾過した後、エタノールで洗浄し、これを300mlの純水に溶解した。この液に13.7gのヘキサフルオロリン酸アンモニウムを溶解した冷濃厚水溶液を加えた。生じた沈澱をろ別し水洗した後、30℃、1昼夜乾燥してジアゾ樹脂1を得た。この共縮合ジアゾ樹脂1をGPC (ゲルパーミネーションクロマトグラフィー)により分子量を測定したところ、重量平均分子量で約2300であった。

【0056】アルミニウム支持体の製造

アルミニウム板を3%水酸化ナトリウムにて脱脂し、これを18.0g/1硝酸浴中で25℃、80A/dm²の電流密度で15秒電解エッチングし、その後1%水酸化ナトリウム水溶液 50℃で5秒間デスマット処理を行い、次に10%硝酸水溶液25℃ 5秒で中和した。水洗後30%硫酸浴中で30℃、10A/dm²の条件で16秒間陽極酸化し、水洗した。最後に1%メタケイ酸ナトリウム水溶液85℃で30秒間処理し、水洗、乾燥して、平版印刷版用アルミニウム板を得た。

【0057】実施例1及び比較例1～2

下記に示す感光液Iを調製した。

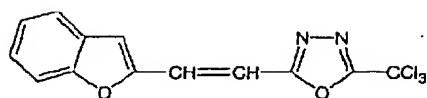
感光液I

ヘンタエリスリトールテトラアクリレート	1.0g
結合材-1 (20重量%PGM-AC溶液)	14g

下記構造のオキサジアゾール化合物

【化9】

【0058】

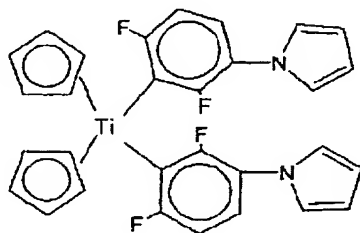


0.16 g

【0059】下記構造のチタノセン化合物

【0060】

【化10】



0.04 g

【0061】

ジアゾ樹脂1	0.20 g
ビクトリアピュアブルーBOH (保土谷化学 (株) 製)	0.12 g
ジュリマーAC-10L (日本純薬 (株) 製)	0.12 g
メチルセロソルブ	30 g

【0062】感光液Iをろ過後、上記アルミニウム支持体上にバーコーターを用いて乾燥後の重量にして1.5 g/m² となるように塗布した。このようにして得られた感光性平版印刷板をサンプルAとした。比較例とし

て、下記感光液IIおよび感光液IIIを調整し、支持体上に実施例1と同様に塗布した。得られた感光性平版印刷版をそれぞれサンプルB、サンプルCとした。

【0063】

感光液II (比較例1)

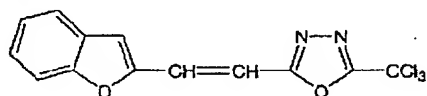
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	1.0 g
結合材-1 (20重量%PGM-AC溶液)	14 g

下記構造のオキサジアゾール化合物

【0065】

【0064】

【化11】



0.16 g

ジアゾ樹脂	0.20 g
ビクトリアピュアブルーBOH (保土谷化学 (株) 製)	0.12 g
ジュリマーAC-10L (日本純薬 (株) 製)	0.12 g
メチルセロソルブ	30 g

【0066】

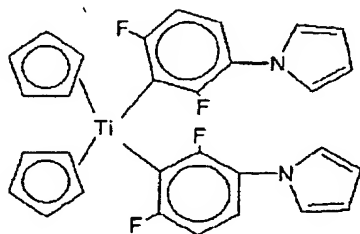
感光液III (比較例2)

ペンタエリスリトールテトラアクリレート	1.0 g
結合材-2 (20重量%PGM-AC溶液)	14 g

下記構造のチタノセン化合物

【化12】

【0067】



0.16 g

【0068】

ジアゾ樹脂	0.20 g
・ビクトリアピュアブルーBOH (保土谷化学 (株) 製)	0.12 g
ジュリマーAC-10L (日本純薬 (株) 製)	0.12 g
メチルセロソルブ	30 g

【0069】得られた感光性平版印刷板 (サンプルA～C) にコニカ社製ステップガイドを真空密着させて、2 KWのメタルハライドランプで60 cmの距離から60秒間露光し、下記組成の現像液に25℃で20秒間浸漬

現像液

ベンジルアルコール	: 3.0 g
トリエタノールアミン	: 3.0 g
ペレックスNBL (花王社製)	: 3.0 g
純水	: 100 g

サンプルA～Cにつき、下記項目を評価し、結果を表-1に示した。

【0071】＜感 度＞ステップガイドのベタ段数を目視で評価した。段数が高い程感度が良好であることを示す。

＜耐刷力＞印刷版を“DAIYA-1F-2型” (三菱重工 (株) 社製) にて印刷し、画線部 (175線、3%

表-1

	実施例1	比較例1	比較例2
サンプル	A	B	C
感度/ 段	5	3	4
耐薬品性/%	90	30	70
耐刷力/ 万枚	>10	5	8

【0073】

【発明の効果】本発明の感光性組成物を用いた感光性平

した後、脱脂綿で軽くこすり現像した。次いでガム液にて不感脂化処理を行い印刷版を得た。

【0070】

の小点) が跳ぶまでの印刷枚数を耐刷力として示した。
＜耐薬品性＞露光、現像されたサンプルを松井化学社製UV洗い油に30分浸漬し、反射濃度 (レッドフィルター) から残膜率を算出した。この値が高い程、残膜率が高く耐薬品性が良好であることを示す。

【0072】

【表1】

版印刷版は、感度、耐薬品性、耐刷力の全てにおいて従来品よりも優れている。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

G03F 7/038

識別記号

F I

G03F 7/038

テマード (参考)

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA06 AA12 AB03 AC01
AD01 BA03 BC12 BC31 BC43
BC51 BC52 BC81 BC84 BE08
CA39 CB13 CB14 CB42 CB43
CB52 FA17
2H096 AA06 BA03 BA05 EA02 GA08
4J011 QA13 QA17 QA18 QA19 QA20
QA23 QA24 QA26 QB01 QB02
QB03 QB11 QB12 QB13 QB14
QB15 QB16 QB17 QB19 QB24
QB28 RA03 RA04 RA06 RA07
RA08 RA10 SA21 SA31 SA63
SA64 SA78 SA86 TA04 UA01
VA01 WA10